

A5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088431

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C22C 19/05
C22F 1/10
C23C 8/24
C23C 8/36
C23C 14/14
// C22C 27/06
C22F 1/00
C22F 1/11

(21)Application number : 2000-278256

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 13.09.2000

(72)Inventor : ROKUTANDA TAKASHI
NAGASAKI KIYOSHI
NAKAJIMA HITOSHI

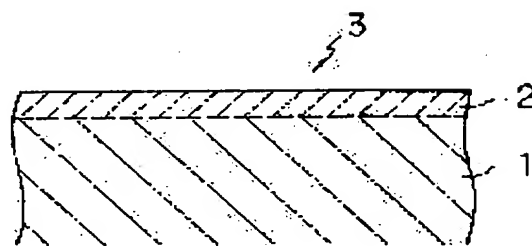
(54) HIGH HARDNESS CORROSION RESISTANT ALLOY MEMBER AND ITS
PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high hardness corrosion resistant alloy member exhibiting good corrosion resistance to acids, alkalis, salts, or the like, while maintaining characteristics in accordance with use requiring high strength and high hardness including a press molding die and further improved in the wear resistance of a sliding part.

SOLUTION: This high hardness corrosion resistant alloy member 3 is provided with an alloy member body 1 composed of an Ni-Cr-Al based alloy having a composition containing Cr in the range of, by mass, 25 to 60% and Al in the range of 0.01 to 10%, and the balance substantially Ni or an Ni-Cr-Al based alloy, further containing at least one kind of element selected from Ti,

Nb, Ta, Mo, W and Zr in the range of 0.01 to 6% and a surface hardened layer 2 formed at least on a part of the surface of the alloy member body 1 and having hardness of ≥ 700 Hv by



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Vickers hardness. The surface hardened layer is a nitrided layer formed by subjecting the surface of the alloy member body I to nitriding treatment or a coated layer formed by reactive sputtering or ion plating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-88431

(P2002-88431A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード [*] (参考) |
|--------------------------------------|------|---------------|--------------------------|
| C 2 2 C 19/05 | | C 2 2 C 19/05 | D 4 K 0 2 8 |
| C 2 2 F 1/10 | | C 2 2 F 1/10 | H 4 K 0 2 9 |
| C 2 3 C 8/24 | | C 2 3 C 8/24 | |
| 8/36 | | 8/36 | |
| 14/14 | | 14/14 | D |
| 審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く | | | |

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-278256(P2000-278256)

(22)出願日 平成12年9月13日(2000.9.13)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 六反田 貴史

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 長崎 潔

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

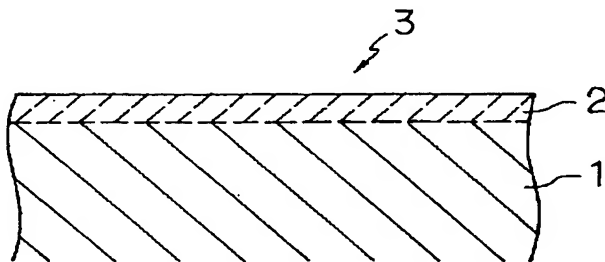
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高硬度耐食性合金部材およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 加圧成型をはじめとする高強度や高硬度が求められる用途に応じた特性を維持しつつ、酸、アルカリ、塩などに対して良好な耐食性を示し、さらに摺動部の耐摩耗性の向上を図った高硬度耐食性合金部材が求められている。

【解決手段】 高硬度耐食性合金部材3は、Crを25～60質量%、Alを0.01～10質量%の範囲で含み、残部が実質的にNiからなるNi-Cr-Al系合金、さらにTi、Nb、Ta、Mo、WおよびZrから選ばれる少なくとも1種の元素を0.01～6質量%の範囲で含むNi-Cr-Al系合金により構成された合金部材本体1と、この合金部材本体1の表面の少なくとも一部に形成され、ビッカース硬さで700Hv以上の硬度を有する表面硬化層2とを具備する。表面硬化層は、合金部材本体1の表面を窒化処理することにより形成された窒化層、あるいは反応性スパッタまたはイオンプレーティングにより形成されたコーティング層である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Crを25～60質量%、Alを0.01～10質量%の範囲で含み、残部が実質的にNiからなるNi-Cr-Al系合金により構成された合金部材本体と、前記合金部材本体の表面の少なくとも一部に形成され、ピッカース硬さで700Hv以上の硬度を有する表面硬化層とを具備することを特徴とする高硬度耐食性合金部材。

【請求項2】 Crを25～60質量%、Alを0.01～10質量%、Ti、Nb、Ta、Mo、WおよびZrから選ばれる少なくとも1種の元素を0.01～6質量%の範囲で含み、残部が実質的にNiからなるNi-Cr-Al系合金により構成された合金部材本体と、前記合金部材本体の表面の少なくとも一部に形成され、ピッカース硬さで700Hv以上の硬度を有する表面硬化層とを具備することを特徴とする高硬度耐食性合金部材。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の高硬度耐食性合金部材において、前記表面硬化層は、前記合金部材本体の表面を窒化処理することにより形成された窒化層であることを特徴とする高硬度耐食性合金部材。

【請求項4】 請求項3記載の高硬度耐食性合金部材において、前記窒化層は、主として窒化クロムにより構成されていることを特徴とする高硬度耐食性合金部材。

【請求項5】 請求項1または請求項2記載の高硬度耐食性合金部材において、前記表面硬化層は、反応性スパッタまたはイオンプレーティングにより形成されたコーティング層であることを特徴とする高硬度耐食性合金部材。

【請求項6】 請求項5記載の高硬度耐食性合金部材において、前記コーティング層は、窒化チタン、炭窒化チタン、炭化チタン、窒化ジルコニウム、窒化クロム、および窒化チタン・アルミニウムから選ばれる少なくとも1種により主として構成されていることを特徴とする高硬度耐食性合金部材。

【請求項7】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項記載の高硬度耐食性合金部材において、前記表面硬化層は2～300 μ mの範囲の厚さを有することを特徴とする高硬度耐食性合金部材。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれか1項記載の高硬度耐食性合金部材において、前記合金部材本体は、さらにSi、C、Mg、Mn、TiおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素を0.005～0.8質量%の範囲で含むことを特徴とする高硬度耐食性合金部材。

【請求項9】 請求項1ないし請求項8のいずれか1項記載の高硬度耐食性合金部材において、腐食性物質を含む原料物質の加圧成型用部材として用いられることを特徴とする高硬度耐食性合金部材。

【請求項10】 Ni-Cr-Al系合金に熱間加工を施して、Ni-Cr-Al系合金素材を作製する工程と、

前記Ni-Cr-Al系合金素材に900～1350℃の範囲の温度で溶体化処理を施した後、所望の部材形状に近似した形状まで加工する粗加工工程と、前記粗加工工程を経たNi-Cr-Al系合金材に、500～900℃の範囲の温度で時効処理を施す工程と、

前記時効処理を施した前記Ni-Cr-Al系合金材を、所望の部材形状まで加工する仕上げ加工工程と、前記部材形状を有するNi-Cr-Al系合金部材の表面に窒化処理、もしくは反応性スパッタまたはイオンプレーティングによるコーティング処理を施し、前記Ni-Cr-Al系合金部材表面の所望の位置に表面硬化層を形成する工程とを有することを特徴とする高硬度耐食性合金部材の製造方法。

【請求項11】 Ni-Cr-Al系合金に熱間加工を施して、Ni-Cr-Al系合金素材を作製する工程と、

前記Ni-Cr-Al系合金素材に900～1350℃の範囲の温度で溶体化処理を施した後、所望の部材形状に近似した形状まで加工する粗加工工程と、前記粗加工工程を経たNi-Cr-Al系合金材を、所望の部材形状まで加工する仕上げ加工工程と、前記部材形状を有するNi-Cr-Al系合金部材を、500～900℃の範囲の温度で時効処理しつつ、その表面に窒化処理を施し、前記Ni-Cr-Al系合金部材表面の所望の位置に表面硬化層として窒化層を形成する工程とを有することを特徴とする高硬度耐食性合金部材の製造方法。

【請求項12】 請求項10または請求項11記載の高硬度耐食性合金部材の製造方法において、前記Ni-Cr-Al系合金は、Crを25～60質量%、Alを0.01～10質量%の範囲で含み、残部が実質的にNiからなることを特徴とする高硬度耐食性合金部材の製造方法。

【請求項13】 請求項10または請求項11記載の高硬度耐食性合金部材の製造方法において、前記Ni-Cr-Al系合金は、Crを25～60質量%、Alを0.01～10質量%、Ti、Nb、Ta、Mo、WおよびZrから選ばれる少なくとも1種の元素を0.01～6質量%の範囲で含み、残部が実質的にNiからなることを特徴とする高硬度耐食性合金部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸、アルカリ、塩などの腐食性物質が存在する環境下で使用される高硬度耐食性合金部材とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、粉末や粒体などの原料物質を

圧縮して、医薬品、医薬部外品、化粧品、農薬、飼料、食料などのタブレットを成形する場合、タブレット形状に応じた貫通孔を有する白と、この白の貫通孔（白孔）内に挿入される下杵および上杵とを組合せた成型型が用いられている。このような成型型を使用したタブレット成形機では、まず下杵が挿入された白内に粉末などの原料物質を充填し、この原料物質を上杵で圧縮することにより、所望のタブレットが成形される。

【0003】タブレット成形機などに用いられる成型型には、例えば特開平7-8540号公報に記載されているように、合金工具鋼（例えばSKS2やSKD11など）のような鉄基合金、あるいはMoやWなどの化合物を主体とする超硬合金などが従来から用いられている。しかし、これら従来の成型型用合金では、必ずしも耐食性や強度の点で満足した特性が得られておらず、原料物質の性質によっては成型型の寿命が大幅に低下するというような問題が生じている。

【0004】例えば、近年用途の多様化などに伴って、酸性粉末やアルカリ性粉末のような腐食性の高い粉末などを加圧成形する必要が生じている。このような腐食性の高い粉末の成形に、従来の合金工具鋼などからなる成型型を用いた場合、それらの表面が早期に腐食されてしまう。型表面の腐食は、原料粉末の離型性の低下要因となったり、さらには強度劣化などを招くことになる。

【0005】また、合金工具鋼などからなる成型型の耐食性を向上させるために、クロムメッキで表面をコーティングすることも試みられているが、メッキ層の剥離により十分な効果は得られていない。クロムメッキ層は表面硬度の向上などに対しても一定の効果を示すものの、それ自体が容易に剥離してしまうことから、十分にかつ安定して耐磨耗性の向上効果などを得ることはできない。このようなことから、成型型用部材の強度や硬度を維持しつつ、耐食性や耐磨耗性などの向上を図ることが望まれている。

【0006】一方、耐食性が求められる用途としては、上述した腐食性粉末の成型型のような製造装置に限らず、例えば薬品類の処理装置、廃液や廃泥の処理装置、燃焼装置やその周辺部品などが挙げられる。このような主として耐食性が求められる用途には、従来、ステンレス鋼のような耐食鋼が用いられてきた。しかしながら、ステンレス鋼のような耐食鋼は強度や硬度などが不十分であり、特に硬度や耐磨耗性が求められる用途には使用することができない。

【0007】また、例えば特開昭63-18031号公報には、耐食性に優れた熱間プレス金型として、Cr20～50質量%、Al1.5～9質量%、残部が実質的にNiからなる金型が記載されている。このプレス金型は、温度500～800℃、プレス圧500～2000kg/cm²（50～200MPa）での熱間プレスに対して高硬度を示し、耐座屈性を有するというような特性を有しており、またNiやCrにより耐食性

を得ている。しかし、このNi-Cr-Al系合金からなる金型部品は、材料硬度や耐食性に優れるものの、必ずしも十分な耐磨耗性を有しておらず、使用条件によっては部品の摺動部に磨耗が進行し、部品寿命が短くなるという欠点を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来から加圧成型型部材として用いられてきた合金工具鋼は、酸、アルカリ、塩などの腐食性の高い物質の成形に適用した際に、型表面が腐食されるなどして、型寿命を大幅に低下させてしまうという問題を有している。一方、従来から耐食性が求められる用途には、ステンレス鋼などが用いられてきたが、強度や硬度の点で不十分であることから、特に硬度や耐磨耗性が求められる用途には使用することができない。

【0009】これらに対して、熱間プレス金型用の構成材料などとして用いられてきたNi-Cr-Al系合金は、材料硬度や耐食性に優れるものの、必ずしも十分な耐磨耗性を有しておらず、使用条件によっては部品の摺動部に磨耗が進行してしまうという問題を有している。

【0010】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、加圧成型型をはじめとする高強度や高硬度が求められる用途に応じた特性を維持しつつ、酸、アルカリ、塩などに対して良好な耐食性を示し、さらに摺動部の耐磨耗性の向上を図った高硬度耐食性合金部材とその製造方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の高硬度耐食性合金部材は、請求項1に記載したように、Crを25～60質量%、Alを0.01～10質量%の範囲で含み、残部が実質的にNiからなるNi-Cr-Al系合金により構成された合金部材本体と、前記合金部材本体の表面の少なくとも一部に形成され、ビッカース硬さで700Hv以上の硬度を有する表面硬化層とを具備することを特徴としている。

【0012】本発明の第2の高硬度耐食性合金部材は、請求項2に記載したように、Crを25～60質量%、Alを0.01～10質量%、Ti、Nb、Ta、Mo、WおよびZrから選ばれる少なくとも1種の元素を0.01～6質量%の範囲で含み、残部が実質的にNiからなるNi-Cr-Al系合金により構成された合金部材本体と、前記合金部材本体の表面の少なくとも一部に形成され、ビッカース硬さで700Hv以上の硬度を有する表面硬化層とを具備することを特徴としている。

【0013】本発明の高硬度耐食性合金部材において、表面硬化層には例えば請求項3に記載したように、合金部材本体の表面を窒化処理することにより形成された表面窒化層、あるいは請求項5に記載したように、反応性スパッタやイオンプレーティングにより形成されたコーティング層が適用される。また、請求項7に記載したよ

うに、表面硬化層の厚さは2~300 μ mの範囲とすることが好ましい。

【0014】本発明の合金部材は、高強度および高硬度と良好な耐食性を有し、その上で耐磨耗性に優れるものである。すなわち、本質的に耐食性が良好なNi-Cr-AI系合金は、耐食性をより一層向上させることができると共に、時効処理により γ 相、 α 相、 γ' 相などが複合的に析出して高硬化化することができる。その上で、摺動部などとなる合金部材表面に、表面窒化層や反応性スパッタやイオンプレーティングによるコーティング層などからなる、700Hv以上のピッカース硬さを有する表面硬化層を設けているため、良好な耐磨耗性を得ることができる。従って、摺動部の磨耗などによる部品寿命の低下を抑制することが可能となる。

【0015】また、一般的に材料の表面を窒化させると、その改質層の影響により耐食性が劣化することが知られているが、本発明で合金部材本体として用いている合金系(Ni-Cr-AI系合金)の場合、Crを多く含んでいるために、窒化しても耐食性が損われることはない。さらに、通常柔らかい材料の上にコーティングを施した場合には、膜剥がれなどの問題が生じやすいが、本発明で合金部材本体として用いているNi-Cr-AI系合金は高硬度を有するため、コーティング層の剥がれなどを有効に抑制することができる。

【0016】上述したような本発明の高硬度耐食性合金部材は、強度および硬度に加えて耐食性が求められ、さらには摺動動作が加わるような各種用途に好適に用いられる。具体的な使用用途としては、例えば請求項9に記載したように、腐食性物質を含む原料物質の加圧成型用部材が挙げられる。ただし、本発明の高硬度耐食性合金部材の用途はこれに限られるものではなく、例えば化学工業設備の周辺摺動部品などにも好適に用いられるものである。

【0017】本発明の第1の高硬度耐食性合金部材の製造方法は、請求項10に記載したように、Ni-Cr-AI系合金に熱間加工を施して、Ni-Cr-AI系合金素材を作製する工程と、前記Ni-Cr-AI系合金素材に900~1350℃の範囲の温度で溶体化処理を施した後、所望の部材形状に近似した形状まで加工する粗加工工程と、前記粗加工工程を経たNi-Cr-AI系合金材に、500~900℃の範囲の温度で時効処理を施す工程と、前記時効処理を施した前記Ni-Cr-AI系合金材を、所望の部材形状まで加工する仕上げ加工工程と、前記部材形状を有するNi-Cr-AI系合金部材の表面に窒化処理、もしくは反応性スパッタまたはイオンプレーティングによるコーティング処理を施し、前記Ni-Cr-AI系合金部材表面の所望の位置に表面硬化層を形成する工程とを有することを特徴としている。

【0018】本発明の第2の高硬度耐食性合金部材の製

造方法は、請求項11に記載したように、Ni-Cr-AI系合金に熱間加工を施して、Ni-Cr-AI系合金素材を作製する工程と、前記Ni-Cr-AI系合金素材に900~1350℃の範囲の温度で溶体化処理を施した後、所望の部材形状に近似した形状まで加工する粗加工工程と、前記粗加工工程を経たNi-Cr-AI系合金材を、所望の部材形状まで加工する仕上げ加工工程と、前記部材形状を有するNi-Cr-AI系合金部材を、500~900℃の範囲の温度で時効処理しつつ、その表面に窒化処理を施し、前記Ni-Cr-AI系合金部材表面の所望の位置に表面硬化層として窒化層を形成する工程とを有することを特徴としている。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0020】図1は本発明の第1の実施形態による高硬度耐食性合金部材の要部構成を示す断面図である。同図において、1はNi-Cr-AI系合金からなる合金部材本体である。この合金部材本体1の表面には、JIS Z 2244-1992で規定するピッカース硬さで700Hv以上の硬度を有する表面窒化層2が表面硬化層として形成されており、これにより高硬度耐食性合金部材3が構成されている。

【0021】まず、合金部材本体1について詳述する。本発明の高硬度耐食性合金部材3の合金部材本体1は、Crを25~60質量%、Alを0.01~10質量%の範囲で含み、残部が実質的にNiからなるNi-Cr-AI系合金からなるものである。この合金部材本体1を構成するNi-Cr-AI系合金には、さらにTi、Nb、Ta、Mo、WおよびZrから選ばれる少なくとも1種の元素を0.01~6質量%の範囲で含有させてもよい。

【0022】なお、Ni-Cr-AI系合金は、微量の不可避不純物(Fe、V、Co、Cu、O、Nなど)を、例えば0.1質量%以下程度の範囲で含んでいてもよい。また、製造工程上SiがSiO₂として0.002質量%程度不可避に入ることがあるが、本発明の合金部材の特性に影響を与えるものではない。

【0023】合金部材本体1を構成するNi-Cr-AI系合金は、Niを主成分とすることが好ましい。主成分としてのNiは、靱性を高めると共に耐食性を付与するものであり、またNi-Cr-AI系合金の γ 相(母相)を形成する成分である。

【0024】CrはNiと同様に耐食性が高く、Ni-Cr-AI系合金ひいてはそれを用いた各種部品に優れた耐食性を付与する成分である。また、Crは後に詳述する時効処理によって、粒界反応に基づく α 相の析出を促進する成分である。適量のCrを含むNi-Cr-AI系合金においては、時効処理によりCr基の α 相が析出し、強度や硬度が向上する。

【0025】このようなCrの含有量は25~60質量%の

範囲とすることが好ましい。Crの含有量が25質量%未満であると、時効処理による α 相の析出量が不足し、十分な強度や硬度が得られないおそれがある。一方、Crの含有量が60質量%を超えると、延性が低下して脆くなる。Crの含有量は、 α 相をより安定して析出させることが可能な30~45質量%の範囲とすることが好ましく、さらには35~43質量%の範囲とすることが望ましい。

【0026】Alは、Ni-Cr-Al系合金ひいてはそれを用いた各種部品の耐食性をさらに高めると共に、Crとの複合添加により強度および硬度の向上に寄与する成分である。すなわち、Alは後に詳述する時効処理によって、例えば α 相と γ 母相との間に γ' 相(Ni₃Alなど)を析出させる成分である。

【0027】Alは微量添加で著しく時効硬化性を高めるものであり、その含有量は0.01~10質量%の範囲とすることが好ましい。Alの含有量が0.01質量%未満であると、時効硬化による硬度や強度の向上効果を十分に得ることができない。一方、Alの含有量が10質量%を超えると、後述する溶体化処理後の硬度が高くなりすぎて、切削加工性などが低下する。Alの含有量は、より安定して複合析出構造を得ることが可能な0.1~5質量%の範囲とすることが好ましく、さらには1.5~4.5質量%の範囲とすることが望ましい。

【0028】上述したような γ 相、 α 相、 γ' 相による複合析出構造（特に積層構造）を得ることによって、Ni-Cr-Al系合金に高硬度および高強度を付与することができる。具体的には、本発明による合金部材本体1(Ni-Cr-Al系合金)の硬度は、時効処理後にJIS Z 2244-1992で規定するピッカース硬さで500Hv以上とすることができ、また、時効処理条件の制御などによって、Ni-Cr-Al系合金の硬度はピッカース硬さで650Hv以上とすることも可能である。さらに、本発明による合金部材本体1は、Ni、CrおよびAlの基本成分に基づいて、良好な耐食性を有するものである。

【0029】合金部材本体1を構成するNi-Cr-Al系合金は、上記した基本成分に加えて、Ti、Nb、Ta、Mo、WおよびZrから選ばれる少なくとも1種の元素を0.01~6質量%の範囲で含有していてもよい。この場合、これら各元素に基づいてNi-Cr-Al系合金の各種特性の向上を図ることができる。すなわち、上記した各元素は、一部は α 相と γ 相に固溶し、一部は炭化物などの分散粒子として析出するため、その固溶強化や分散強化の効果を安定して得ることができる。これらの元素の含有量は0.5~4質量%の範囲とすることがさらに好ましい。

【0030】さらに、Ni-Cr-Al系合金は、Si、C、Mg、Mn、TiおよびBから選ばれる少なくとも1種の元素を例えば0.005~0.8質量%の範囲で含んでもよい。Mn、Si、C、Mgなどは脱酸剤として機能する。脱酸剤の含有量は0.1質量%以下とするこ

とが好ましい。また、Mg、Ti、Bなどは展延性向上成分として機能し、その含有量は0.1質量%以下とすることが好ましい。これらの機能を十分に得る上で、各添加剤としての元素の含有量は0.005質量%以上とすることが好ましい。

【0031】上述したようなNi-Cr-Al系合金からなる合金部材本体1の表面には、ピッカース硬さで700Hv以上の硬度を有する表面窒化層2が表面硬化層として形成されている。ここで、表面硬化層は合金部材本体1の表面全面に形成しなければならないものではなく、使用用途に応じて耐磨耗性が求められる表面のみに形成することができる。また当然ながら、表面硬化層は合金部材本体1の表面全面に形成してもよい。

【0032】表面窒化層2は合金部材本体1の表面を窒化処理することにより形成されたものであり、例えば主として窒化クロムにより構成されたものである。Ni-Cr-Al系合金からなる合金部材本体1の表面に窒化処理を施すと、窒化しやすいクロムの窒化物(CrN)を主体とする窒化層2が形成される。このような表面窒化層2は高硬度を有し、ピッカース硬さで700Hv以上、さらには1000~3000Hvというような硬度を示すものである。

【0033】このような表面窒化層2を合金部材本体1の表面に形成することによって、高硬度耐食性合金部材3の耐磨耗性を大幅に向上させることが可能となる。具体的には、高圧力および腐食性環境下で摺動試験などを行った場合に、長期間にわたって摺動部の磨耗を抑制することができる。すなわち、優れた耐磨耗性が得られる。表面窒化層2は耐食性にも優れることから、腐食性環境下での耐磨耗性の向上に対して特に効果を示すものである。

【0034】さらに、表面窒化層2は合金部材本体1の構成元素を窒化することで形成しているため、合金部材本体1に対して優れた密着力を示すものである。従って、摺動条件下で使用した場合においても、表面窒化層2が剥離して効果が損なわれるというようなことがない。すなわち、表面窒化層2による耐磨耗性の向上効果などを、長期間にわたって安定して得ることができる。

【0035】上述したような耐磨耗性の向上効果を得る上で、表面窒化層2はピッカース硬さで700Hv以上の硬度を有している必要がある。表面硬化層としての表面窒化層2のピッカース硬さは1000Hv以上であることがさらに好ましい。

【0036】また、表面窒化層2からなる表面硬化層の厚さは2~300 μ mの範囲とすることが好ましい。表面窒化層2の厚さが2 μ m未満であると、表面硬度を十分に高めることができないおそれがある。表面窒化層2の硬度は厚さが増すにつれて高くなるものの、表面窒化層2の厚さを300 μ mを超えて厚くしても、それ以上の効果が得られないだけでなく、製造コストの上昇や剥離のおそれ

などが生じる。表面窒化層2の厚さは3~100 μm の範囲とすることがより好ましい。

【0037】表面窒化層2を形成するための窒化処理には、例えば窒素ガス中やアンモニアのような窒素を含む化合物雰囲気中で合金部材本体1を350~700℃の温度で熱処理する方法、あるいは真空雰囲気中または減圧雰囲気中でのグロー放電によるイオン窒化法などを適用することができる。これらのうち、特にイオン窒化法によれば、処理後の表面化合物層（表面窒化層2）は空孔がなく、緻密な層とすることができるため、より良好な表面硬化層が得られる。また、部分窒化が容易であるため、使用用途に応じて耐磨耗性が求められる表面のみに硬化層を形成することができる。

【0038】上述したような表面窒化層2を有する高硬度耐食性合金部材3によれば、合金部材本体1が有する強度、硬度および耐食性に優れるという特性に加えて、表面窒化層2により良好な耐磨耗性を得ることができる。従って、腐食性物質が存在し、かつ高圧力が印加されるような環境（条件）下で、さらに摺動動作が加わるような用途に、高硬度耐食性合金部材3を使用した場合においても、部材全体としての腐食や摺動部の磨耗を良好に抑制することができる。これらによって、高硬度耐食性合金部材3により構成した各種部品の長寿命化などを達成することが可能となる。

【0039】次に、本発明の第2の実施形態による高硬度耐食性合金部材について、図2を参照して説明する。図2に示す高硬度耐食性合金部材3は、前述した第1の実施形態と同様な合金部材本体1、すなわちNi-Cr-Al系合金からなる合金部材本体1の表面に、ビッカース硬さで700Hv以上の硬度を有するコーティング層4を形成して構成したものである。

【0040】表面硬化層としてのコーティング層4は、反応性スパッタまたはイオンプレーティングにより形成される。これら反応性スパッタやイオンプレーティングによるコーティング層4は、窒化チタン（TiN）、炭窒化チタン（TiCN）、炭化チタン（TiC）、窒化ジルコニウム（ZrN）、窒化クロム（CrN）、および窒化チタン・アルミニウム（TiAlN）から選ばれる少なくとも1種により主として構成することが好ましい。

【0041】このような窒化物層、炭化物層、炭窒化物層などを反応性スパッタやイオンプレーティングで形成することによって、表面窒化処理と同様に、ビッカース硬さで700Hv以上、さらには1000~3000Hvというような高硬度を有すると共に、合金部材本体1に対して優れた密着力を示すコーティング層4を得ることができる。従って、高硬度耐食性合金部材3の耐磨耗性を大幅に向上させることができると共に、そのような効果を長期間にわたって安定して得ることが可能となる。

【0042】上述したような耐磨耗性の向上効果を得る

上で、コーティング層4はビッカース硬さで700Hv以上の硬度を有している必要がある。表面硬化層としてのコーティング層4のビッカース硬さは1000Hv以上であることがさらに好ましい。また、コーティング層4からなる表面硬化層の厚さは、表面窒化層2と同様な理由から2~300 μm の範囲とすることが好ましく、さらに望ましくは3~100 μm の範囲である。

【0043】このようなコーティング層4を有する高硬度耐食性合金部材3によれば、合金部材本体1が有する強度、硬度および耐食性に優れるという特性に加えて、コーティング層4により良好な耐磨耗性を得ることができる。また、コーティング層4は合金部材本体1に対して優れた密着力を示すことから、コーティング層4による優れた耐磨耗性を長期間にわたって安定して得ることが可能となる。

【0044】従って、腐食性物質が存在し、かつ高圧力が印加されるような環境（条件）下で、さらに摺動動作が加わるような用途に、高硬度耐食性合金部材3を使用した場合においても、部材全体としての腐食や摺動部の磨耗を良好に抑制することができる。これらによって、高硬度耐食性合金部材3により構成した各種部品の長寿命化などを達成することが可能となる。

【0045】上述したような本発明の高硬度耐食性合金部材3は、例えば各種の原料物質をタブレットとする際に用いられる杵や臼、すなわち加圧成型型の構成材料として好適である。言い換えると、本発明の高硬度耐食性合金部材3は、加圧成型型に求められる強度および硬度を満足すると共に、良好な耐食性を有しており、さらにその上で耐磨耗性に優れるものである。

【0046】従って、例えば酸性粉末のような腐食性物質を含む原料物質の加圧成形に適用した場合においても、加圧成型型の腐食進行が大幅に抑えられると共に、摺動部の磨耗を抑制することができる。これらによって、加圧成型型の長寿命化ならびに信頼性の向上などを達成することが可能となる。

【0047】さらに、本発明の高硬度耐食性合金部材3に用いているNi-Cr-Al系合金（合金部材本体1）は、溶体化処理により良好な切削性を示すため、予め溶体化処理後におおよそその型寸法まで粗加工しておく、その後に時効処理および仕上げ加工などを施すことによって、加工コストの上昇を抑制することができる。従って、高硬度、高強度、高耐食性を有する加圧成型型の低コスト化および高精度化を実現することができる。

【0048】なお、本発明の高硬度耐食性合金部材3の用途は、上述した加圧成型型用部材に限られるものではなく、例えば化学工業設備の周辺摺動部品などにも好適に用いられるものである。

【0049】前述した第1および第2の実施形態による高硬度耐食性合金部材3は、例えば以下のようにして作製される。

【0050】すなわち、まず上述した組成を有するNi-Cr-Al系合金を溶解および鑄造してインゴットとした後、熱間鍛造や圧延などを施して、適当な大きさおよび形状を有するNi-Cr-Al系合金素材を作製する。溶解、鑄造、鍛造、圧延などは常法にしたがって実施する。

【0051】次に、上記したNi-Cr-Al系合金素材に溶体化処理を施す。溶体化処理時の加熱温度は900～1350℃の範囲とすることが好ましい。加熱温度が900℃未満であると、溶体化域に達することができず、良好な切削加工性などを得ることができないおそれがある。一方、加熱温度が1350℃を超えると融点直下となり、部分的に熔融・変形を起こす危険性がある。上記した温度での保持時間（溶体化処理時間）は、特に限定されるものではないが、1時間以上とすることが好ましい。また、上記した温度からの急冷は、例えば油冷や水冷により実施する。

【0052】溶体化処理を施したNi-Cr-Al系合金素材は、次いで所望の部材形状に近似した形状、具体的には所望の部材形状より若干大きい形状まで粗加工される。この際の加工形状は、所望の部材寸法より少なくとも0.2%以上大きい形状、好ましくは1%程度大きい形状とする。この時点では、Ni-Cr-Al系合金素材は溶体化処理により良好な切削加工性、すなわち適度な硬度を有しているため、作業性の低下などを招くことがない。言い換えると、低コストで加工することができる。

【0053】上記した粗加工を施したNi-Cr-Al系合金材（加工材）に対する加工工程としては、以下の2通りのいずれかを選択することができる。

【0054】まず、第1の方法においては、粗加工したNi-Cr-Al系合金材に時効処理を施す。時効処理の際の加熱温度は500～900℃の範囲とすることが好ましく、このような温度で2～6時間保持した後、常温まで徐冷する。時効処理の加熱温度が500℃未満であると、前述した α 相や γ' 相の析出量が不足し、Ni-Cr-Al系合金材を十分に時効硬化させることができないおそれがある。一方、加熱温度が900℃を超えると固溶域に近くなり、 α 相や γ' 相の析出量が少なくなり、硬度が低下するおそれがある。時効処理温度は550～700℃の範囲とすることがより好ましい。

【0055】上述したような時効処理によって、Ni-Cr-Al系合金材（合金部材本体）の硬度は、ビッカース硬さで例えば500Hv以上、さらには650Hv以上となる。そして、時効処理したNi-Cr-Al系合金材を所定の部材寸法まで仕上げ加工した後、このNi-Cr-Al系合金部材の所望の表面に窒化処理を施して表面窒化層2を形成する、あるいは反応性スパッタやイオンプレーティングによりコーティング層4を形成することによって、本発明の高硬度耐食性合金部材3が得られ

る。表面窒化層2やコーティング層4の具体的な条件は、前述した通りである。

【0056】また、第2の方法においては、粗加工したNi-Cr-Al系合金材を所定の部材寸法まで仕上げ加工した後、時効処理を施す。この際、時効処理の温度は上述したように500～900℃の範囲とするが、この温度は前述した窒化処理温度とほぼ重複する。従って、時効処理を例えば窒素ガス中やアンモニアガス中などで行う（ガス窒化）ことによって、仕上げ加工したNi-Cr-Al系合金材を時効硬化させつつ、その表面に窒化処理を施すことができる。この際、イオン窒化を適用することも可能である。すなわち、Ni-Cr-Al系合金材の硬度を高めつつ、その表面に硬化層として表面窒化層2を形成することができる。このような方法によっても、本発明の高硬度耐食性合金部材3を得ることができる。

【0057】上述した本発明の高硬度耐食性合金部材3の製造方法において、時効処理および仕上げ加工後に表面窒化層2やコーティング層4の形成を実施した場合には、部材形状の精度を高めることができる。一方、時効処理と窒化処理を同時に実施した場合には、製造コストの低減を図ることができる。いずれの方法においても、本発明の高硬度耐食性合金部材3を再現性よく得ることが可能である。

【0058】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0059】実施例1

まず、Crを38.0質量%、Alを3.8質量%含み、残部が実質的にNiからなる組成を有するNi-Cr-Al系合金試料を溶解および鑄造した後、熱間鍛造および熱間圧延して直径35mmの丸棒とした。このNi-Cr-Al系合金材を1200℃で2時間保持した後、油冷して溶体化処理した。溶体化処理後のNi-Cr-Al系合金材を切削加工した後、650℃の温度で5時間保持することにより時効処理した。時効処理後の合金材のビッカース硬さは660Hvであった。

【0060】次に、上記した時効処理後のNi-Cr-Al系合金材を仕上げ加工した後、窒素雰囲気中にて600℃×2時間の条件で窒化熱処理し、Ni-Cr-Al系合金部材の表面に窒化層を形成した。得られた窒化層の状態を測定、評価したところ、この窒化層は主としてCrNにより構成されており、かつその厚さは約4.5 μ mで、表面のビッカース硬さは1050Hvであった。このような表面窒化層を有する高硬度耐食性合金部材を後述する特性評価に供した。

【0061】実施例2

実施例1と同一組成を有するNi-Cr-Al系合金試料を溶解および鑄造した後、熱間鍛造および熱間圧延して直径35mmの丸棒とした。このNi-Cr-Al系合金

材を1200℃で2時間保持した後に油冷して溶体化処理した。溶体化処理後のNi-Cr-Al系合金材を切削加工ならびに仕上げ加工した後、窒素雰囲気中にて650℃×5時間の条件で熱処理した。この熱処理によって、Ni-Cr-Al系合金材を時効硬化させつつ、その表面に窒化層を形成した。

【0062】上記した時効処理後のNi-Cr-Al系合金部材本体のビッカース硬さは665Hvであった。部材本体のビッカース硬さは、切断面の硬さを測定することにより求めたものである。また、得られた窒化層は主としてCrNにより構成されており、かつその厚さは約5.0μmで、表面のビッカース硬さは1060Hvであった。このような表面窒化層を有する高硬度耐食性合金部材を後述する特性評価に供した。

【0063】実施例3

実施例1と同一組成を有するNi-Cr-Al系合金試料を溶解および鋳造した後、熱間鍛造および熱間圧延して直径35mmの丸棒とした。このNi-Cr-Al系合金材を1200℃で2時間保持した後に油冷して溶体化処理した。溶体化処理後のNi-Cr-Al系合金材を切削加工した後、650℃の温度で5時間保持することにより時効処理した。時効処理後の合金材のビッカース硬さは660Hvであった。

【0064】次に、上記した時効処理後のNi-Cr-Al系合金材を仕上げ加工した後、真空雰囲気中にて650℃の温度でイオン窒化し、Ni-Cr-Al系合金部材の表面に窒化層を形成した。得られたイオン窒化層は

主としてCrNにより構成されており、かつその厚さは約8.0μmで、表面のビッカース硬さは1050Hvであった。このような表面窒化層を有する高硬度耐食性合金部材を後述する特性評価に供した。

【0065】比較例1

実施例1と同一組成を有するNi-Cr-Al系合金試料を溶解および鋳造した後、熱間鍛造および熱間圧延して直径35mmの丸棒とした。このNi-Cr-Al系合金材を1200℃で2時間保持した後に油冷して溶体化処理した。溶体化処理後のNi-Cr-Al系合金材を切削加工した後、650℃の温度で5時間保持することにより時効処理した。この合金部材を仕上げ加工した後、以下に示す特性評価に供した。

【0066】上述した実施例1～3および比較例1による各高硬度耐食性合金部材の表面硬度を、ビッカース試験機を用いて1000g、15秒荷重の条件下で測定した。また、各合金部材の磨耗量（実施例1～3については表面窒化層を有する部分の磨耗量）を、西原式金属磨耗試験機（圧縮荷重：2940N(300kgf)、回転率：800rpm、試験片寸法：直径30mm×8mm、相手材：硬さ870Hvの工具鋼）を用いて5×10⁵回で回転後の磨耗量を測定した。さらに、各合金部材の耐食性を、塩水（濃度=5%）、硫酸（濃度=5%）の各溶液中に72時間放置し、その後の腐食の有無を目視観察することにより健全率(%)を評価した。これらの結果を表1に併せて示す。

【0067】

【表1】

| | 表面硬化層 | | 表面硬度 (Hv) | 5×10 ⁵ 回転後の 磨耗量 (mg/mm ²) | 耐食性試験 (健全率%) | |
|------|----------------|------------|--------------|---|-----------------|-----|
| | 種類 | 厚さ (μm) | | | 塩水 | 硫酸 |
| 実施例1 | 窒化層 | 4.5 | 1050 | 0.05 | 100 | 100 |
| 実施例2 | 窒化層 (時効と同時) | 5.0 | 1060 | 0.05 | 100 | 100 |
| 実施例3 | イオン窒化層 | 8.0 | 1050 | 0.04 | 100 | 100 |
| 比較例1 | なし | — | 660 | 0.30 | 100 | 100 |

表1から明らかなように、実施例1～3による各高硬度耐食性合金部材は、耐食性に優れるだけでなく、表面硬度が高く、その結果として耐磨耗性に優れることが分かる。

【0068】実施例4～9

表2にそれぞれ組成を示す合金試料を用い、各Ni-Cr-Al系合金材に対して実施例3と同様にして時効処理および仕上げ加工まで施した。これら各Ni-Cr-Al系合金部材をイオン窒化し、それぞれの表面に窒化

層を形成した。このイオン窒化工程において、窒化処理の温度と時間の条件を調整することによって、窒化層の厚さをそれぞれ表2に示す通りとした。

【0069】このようにして得た実施例4～9による各高硬度耐食性合金部材の表面硬度および磨耗量を、実施例1と同様にして測定、評価した。これらの値を表2に併せて示す。

【0070】

【表2】

| | 合金部材本体の組成 (質量%) | 表面硬化層 | | 表面硬度 (Hv) | 5×10 ⁵ 回転後の 磨耗量 (mg/mm ²) |
|-------|------------------------|--------|------------|--------------|---|
| | | 種類 | 厚さ (μm) | | |
| 実施例 4 | Ni-38%Cr-3.8%Al-1.1%Nb | イオン窒化層 | 14 | 1055 | 0.05 |
| 実施例 5 | Ni-38%Cr-3.8%Al-1.0%Ta | イオン窒化層 | 15 | 1060 | 0.05 |
| 実施例 6 | Ni-38%Cr-3.8%Al-1.2%Mo | イオン窒化層 | 20 | 1070 | 0.04 |
| 実施例 7 | Ni-38%Cr-3.8%Al-1.0%W | イオン窒化層 | 16 | 1060 | 0.05 |
| 実施例 8 | Ni-38%Cr-3.8%Al-1.3%Zr | イオン窒化層 | 25 | 1076 | 0.03 |
| 実施例 9 | Ni-38%Cr-3.8%Al-1.1%Ti | イオン窒化層 | 18 | 1060 | 0.04 |

実施例 10～17

表 3 にそれぞれ組成を示す合金試料を用い、各 Ni-Cr-Al 系合金材に対して実施例 3 と同様にして時効処理および仕上げ加工まで施した。これら各 Ni-Cr-Al 系合金部材の表面に、反応性スパッタまたはイオンプレーティングによりコーティング層を形成した。コーティング層の形成材料および膜厚は表 3 に示す通りである。

【0071】この際、反応性スパッタは、スパッタ圧：4×10⁻¹Pa、スパッタ電流：5A、Ar 流量：15sccm、N

流量：30sccm の条件により実施し、ガス圧により膜厚を調整した。また、イオンプレーティングは、投入電力 5kW の条件により実施し、さらに膜厚を調整した。

【0072】このようにして得た実施例 10～17 による各高硬度耐食性合金部材の表面硬度および磨耗量を、実施例 1 と同様にして測定、評価した。これらの値を表 3 に併せて示す。

【0073】

【表 3】

| | 合金部材本体の組成 (質量%) | 表面硬化層 | | | 表面硬度 (Hv) | 5×10 ⁵ 回転後の 磨耗量 (mg/mm ²) |
|--------|------------------------|------------|-----|------------|--------------|---|
| | | 成膜法 | 材質 | 厚さ (μm) | | |
| 実施例 10 | Ni-38%Cr-3.8%Al | スパッタ | TiN | 32 | 1065 | 0.04 |
| 実施例 11 | Ni-38%Cr-3.8%Al | スパッタ | CrN | 34 | 1065 | 0.05 |
| 実施例 12 | Ni-38%Cr-3.8%Al | イオンプレーティング | TiN | 20 | 1060 | 0.05 |
| 実施例 13 | Ni-38%Cr-3.8%Al | イオンプレーティング | CrN | 22 | 1060 | 0.06 |
| 実施例 14 | Ni-38%Cr-3.8%Al-1.1%Nb | スパッタ | TiN | 36 | 1070 | 0.04 |
| 実施例 15 | Ni-38%Cr-3.8%Al-1.1%Nb | スパッタ | CrN | 38 | 1075 | 0.04 |
| 実施例 16 | Ni-38%Cr-3.8%Al-1.1%Nb | イオンプレーティング | TiN | 23 | 1075 | 0.03 |
| 実施例 17 | Ni-38%Cr-3.8%Al-1.1%Nb | イオンプレーティング | CrN | 24 | 1080 | 0.03 |

また、図 3 は表面硬化層としてのイオン窒化層、TiN コーティング層（イオンプレーティングにより形成）、および CrN コーティング層（イオンプレーティングにより形成）の各膜厚と表面硬度(Hv)との関係を示したものである。この図から表面硬化層の膜厚を 2μm 以上とすることによって、必要な表面硬度が得られることが分かる。また、表面硬度の向上率は膜厚 10μm を超えるあたりから鈍化するため、あまり厚くしてもそれ以上の効果は得られない。耐食性なども考慮して、表面硬化層の膜厚は 300μm 以下とすることが好ましい。

【0074】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば十分な強度と良好な耐食性とを併せ持つと共に、優れた耐磨耗性を示す高硬度耐食性合金部材を提供することができる。このような高硬度耐食性合金部材は、例えば腐食性物質が存在すると共に、高圧力などが印加されるよう

な環境（条件）下で、さらに摺動動作が加わるような用途においても、部品寿命を大幅に向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の第 1 の実施形態による高硬度耐食性合金部材の要部構成を示す断面図である。

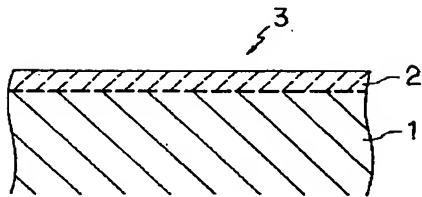
【図 2】 本発明の第 2 の実施形態による高硬度耐食性合金部材の要部構成を示す断面図である。

【図 3】 本発明の高硬度耐食性合金部材における表面硬化層と表面硬度との関係を示す図である。

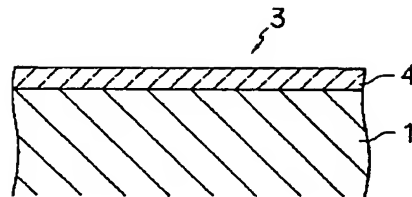
【符号の説明】

- 1 ……合金部材本体
- 2 ……表面窒化層
- 3 ……高硬度耐食性合金部材
- 4 ……コーティング層

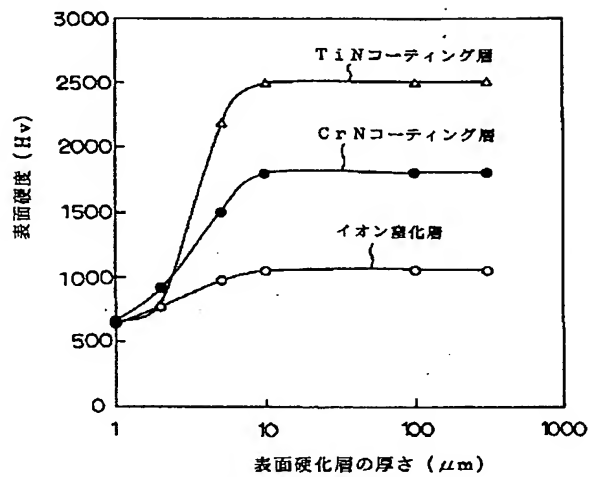
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

// C 2 2 C 27/06

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 0 2

6 1 3

6 3 0

6 3 1

6 4 0

6 8 2

6 8 3

6 9 1

F I

C 2 2 C 27/06

C 2 2 F 1/00

ターム (参考)

6 0 2

6 1 3

6 3 0 C

6 3 1 B

6 4 0 A

6 8 2

6 8 3

6 9 1 B

1/11

1/11

(72) 発明者 中島 均

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内

F ターム (参考) 4K028 AA02 AB02 AC08 BA02 BA13

4K029 AA02 BA54 BA55 BA58 BA60

BC00 BC01 BD05 CA04 CA06

EA01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)